

Högskolan i Halmstad
Sektionen för lärarutbildning, LUT
Lärarprogrammet, Kemi 61-90 hp

Hur fungerar en glaselektrod?

Självständigt arbete, Analytisk kemi, 15hp
Slutseminarium: 2013/01/23
Författare: Jenny Claesson

Abstract

To understand the glass electrode needs knowledge from more than one level. The construction of the glass electrode is one part, another is the composition and structure of glass. The Nernst equation has an important role, but also the sources of errors in the analysis and the calibration of the glass electrode. Focus for this article is how the glass electrode really works and how Gibbs free energy made the potential dependent of the concentration of H^+ and gives the logarithm to the function. Nikolskii's *ion exchange theory* starts to explain the question about how the potential creates and Baucke's *dissociation mechanism* made it more explicit. The big difference in the equations from the both theories respectively is the meaning of the constants, but for practical use of the glass electrode in analysis it is not important when the value of the constant is given by calibration. This is not an excuse for that fact that *the dissociation mechanism* is more complete than *the ion exchange theory* in the understanding of the glass electrode.

Keywords: pH, glassmembran, electrode, Nikolskii's ion exchange theory, Baucke's dissociation mechanism.

Sammanfattning

För att förstå hur glaselektroden fungerar krävs kunskap från mer än ett plan. Glaselektrodens konstruktion är en del, glasets kemiska struktur en annan. Nernst ekvationen spelar en viktig roll, men även felkällorna i de analyser som görs med glaselektrod, (vanligtvis pH-mätning), samt kalibreringen av glaselektroden. I den här uppsatsen ligger fokus på hur glaselektroden faktiskt fungerar och hur Gibbs fria energi gör potentialen beroende av koncentrationen vätejoner och tillför logaritmen i funktionen för glaselektroden. Nikolskii's *ion exchange theory* påbörjar förklaringen av potentialens uppkomst och Baucke's *dissociation mechanism* gör den tydligare. Skillnaden mellan respektive teori och dess matematiska funktion är konstantens innebörd och betydelse, men för den praktiska användningen av glaselektroden till analyser är detta av mindre vikt då konstantens värde fås genom kalibrering. Detta är dock ingen ursäkt för det faktum att *the dissociation mechanism* ger en mer fullständig förklaring och ökad förståelse för hur glaselektroden fungerar än *the ion exchange theory*.

Nyckelord: pH, glasmembran, elektrod, Nikolskii's ion exchange theory, Baucke's dissociation mechanism.

Innehållsförteckning

Inledning.....	5
Material och metoder.....	5
Resultat.....	5
Glaselektrodens historia.....	5
Glaselektrodens uppbyggnad.....	7
Intern och extern referenselektrod.....	7
Glasmembranet.....	8
Vad är glas?.....	8
Hur sker jämförelsen av H ⁺ utanför och innanför glasmembranet.....	9
Nernst Ekvationen.....	10
Hur blir potentialen i volt till pH? Och hur blir funktionen logaritmisk?.....	10
pH-metern.....	16
Kalibrering.....	17
Felkällor.....	17
Glaselektroden idag.....	18
Diskussion.....	19
Referenslista.....	21

Inledning

Glaselektroden uppfanns för drygt 100 år sedan och är ett väl använt analysinstrument. Efterhand har den utvecklats och effektiviserats men det finns fortfarande oklarheter i förståelsen för dess kemiska natur. Syftet med denna uppsats är att ta reda på samt att på ett relativt enkelt sätt förklara hur glaselektroden faktiskt fungerar och hur Nernst ekvationen kommer in i bilden.

Frågeställningen blir där av: *Hur fungerar en glaselektrod?* Två viktiga aspekter av detta är hur potentialen blir till pH och hur funktionen för glaselektroden blir logaritmisk. För att verkligen förstå hur det hela hänger ihop krävs även kunskap om glaselektrodens uppbyggnad, glasmembranets uppbyggnad och funktion samt kalibrering och felkällor i analysen.

Material och metoder

Detta är ett teoretiskt arbete och informationen är hämtad från nedanstående databaser med respektive sökord och begränsningar, samt ett fåtal böcker. Databaserna som valts anses ha säkra artiklar vilket höjer validiteten på uppsatsen.

ebray - "glass electrode", "glass pH electrode" med begränsningar som electrochemical, analytical, chemical osv. samt "charge potential"

springerLINKS (inkl. deras gamla hemsida då alla filer inte kan öppnas från den nya, det finns en länk från nya till gamla) - "glass electrode", "glass pH electrode"

GOOGLE students - "glass electrode", "glass pH electrode"

ISI – Web of Science - "glass electrode"

Resultat

Glaselektrodens historia

Att bestämma mängden vätejoner, H^+ är en av våra allra vanligaste analyser, (Kaden, 2009). Den praktiska mängden vätejoner fås av aktiviteten för vätejoner, a_H . Mellan aktivitet och koncentration har vi följande samband:

$$a_{H^+} = [H^+] \gamma_{H^+}$$

där γ är aktivitetsfaktorn för H^+ . Vid väl utspädda lösningar är dock mätetalet för aktiviteten approximativt lika med mätetalet för koncentrationen, dvs γ går mot 1.

Själva utförandet av analysen är inte speciellt komplicerat och de flesta har någon gång gjort det. I regel pratar man dock inte om H^+ vid analysen utan man mäter istället pH, men mellan H^+ och pH har vi följande samband,(Agarwala & Lal, 2008; Kaur, 2010):

$$pH = -\log(a_{H^+})$$

approximativt

$$pH = -\log([H^+])$$

På så sätt kan koncentrationen vätejoner beräknas. Viktigt att notera är att pH-värdet ökar då $[H^+]$ minskar samt att en ökning av en enhet i pH ger en koncentration som blir 10 gånger mindre.

Analysen av pH utförs enkelt genom att använda en pH-meter med glaselektrod vars historia börjar för drygt 100 år sedan. 1906 upptäckte Max Cremer en mätbar skillnad i elektrisk potential över två vätskor som separerades av ett tunt glasmembran då han undersökte gränssnittet mellan olika vätskor och fasta ämnen, (Baucke, 2009; Belyustin, 2011; Scholz, 2009; Zhang & Huangxian Wang, 2007). Potentialskillnaden kopplades tre år senare till vätejonaktiviteten av Fritz Haber och Zygmunt Klemensiewicz genom att de skapade syra-bastitrekurvor med hjälp av Cremers upptäckt. Glasmembranet fick namnet glaselektrod och ett analytiskt användningsområde. I slutet av 1920-talet utvecklade MacInnes och Dole ett glas som lämpade sig extra bra till glasmembran och hade sammansättningen 72% SiO_2 , 22 % Na_2O och 6 % CaO , (Belyustin, 2011; Scholz, 2009). Beckman introducerar *the vacuum tube amplifier*, en typ av förstärkare som i detta fall kopplas till en voltmeter och föregångaren till pH-metern, under 1930-talet. Nikolskii's jonbytesteori tillkom 1937 och är än idag en grundläggande teori till hur glaselektroden fungerar, (Belyustin, 2011). Från mitten av 1940-talet till 1960-talet upptäcks och utvecklas litium-silikat-glas som kan reducera effekten av alkalifelet. Även den moderna pH-metern tar sin form under denna period.

Glaselektrodens uppbyggnad

En glaselektrod är en elektrod bestående av ett rör av ett högresistent ämne, exempelvis tjockt glas, med en extremt tunn glasmembrans bubbla som spets, (Agarwala, S.K. & Lal, K. (2008); Kaur, H. (2010);Skoog, West, Holler & Crouch, 2004; Vanýsek, 2004; Zhang & Huangxian Wang, 2007). Glasmembranet är så tunt att det kan uppstå en mätbar skillnad i elektrisk potential över det. Skillnad i elektrisk potential uppstår över alla material men ofta har ämnet så hög resistens att den inte är mätbar. Inuti glashöljet finns en lösning av 0,1 M saltsyra, HCl och en silver/silverklorid-elektrod, dvs en silvertråd omgiven av silverkloridlösning. För att fungera måste glaselektroden

kopplas till en referenselektrod, en potential skillnad måste ju mätas mellan två punkter, och för att kunna göra en avläsning kopplas en pH-meter in mellan de båda elektroderna. pH-metern är egentligen en voltmeter som special anpassats för att ge mätvärdena i pH och klara den höga resistans som glasmembranet har trots att det är så tunt, (Vanýsek, 2004). Följande kemiska cellschema gäller för elektroden:



Intern och extern referenselektrod

Idag är referenselektroden ofta inbyggd i glaselektroden (Agarwala, S.K. & Lal, K. (2008); Kaur, H. (2010); Skoog m.fl, 2004; Vanýsek, 2004; Zhang & Huangxian Wang, 2007). Hopsättningen av de båda elektroderna kallas kombinationselektrod och den har ungefär samma storlek som en penna, vilket innebär att den blir mycket lätthanterlig och bekväm. Referenselektrodens komposition varierar beroende på om den är extern eller intern i förhållande till glaselektroden.

Kalomelektroden är en vanlig extern referenselektrod medan den inbyggda i regel är en silver/silverklorid-elektrod. Ibland används även $\text{I}_3^-/3 \text{I}^-$ som intern referenselektrod med fördelen att den är stabil för temperaturförändringar, (Kaden, 2009). Vid en intern referens elektrod har man alltså oftast två Ag/AgCl-elektroder, den ena står i kontakt med den inre lösningen innehållande H^+ och den andra är referenselektroden som har förbindelse med provet men inte deltar i någon reaktion, (se illustration 1 och 2). pH i ett prov bestäms sedan genom att sätta ner glaselektroden, eventuellt också referenselektroden, i provet och läsa av pH-metern.

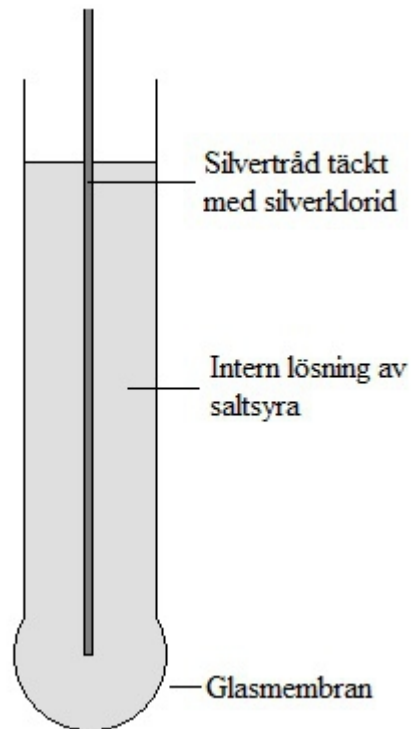


Illustration 1: Bilden visar en glaselektrod med extern referenselektrod

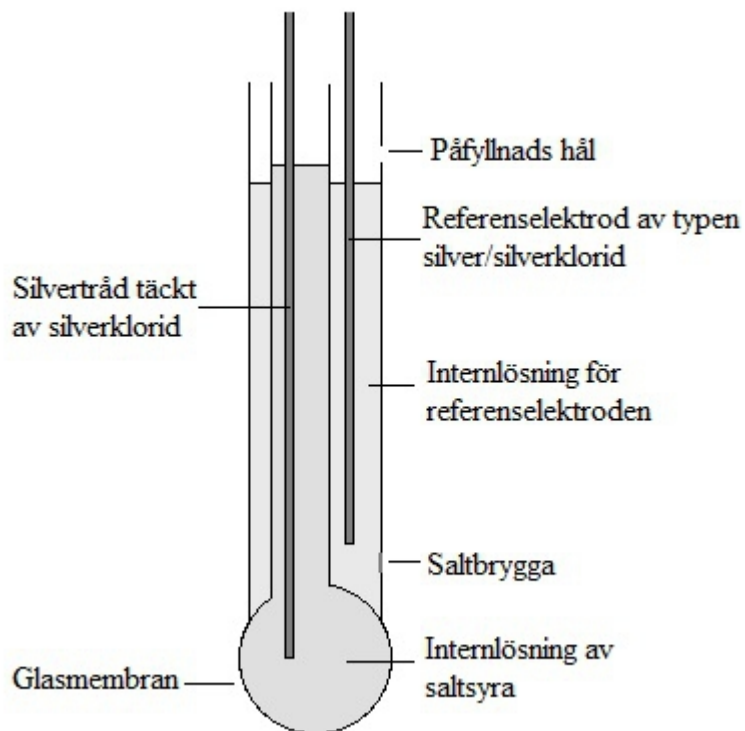


Illustration 2: Bilden visar en glaselektrod med inbyggd referenselektrod

Glasmembranet

Vad är glas?

I framställningen av glas använder man i huvudsak kiseldioxid, SiO_2 men i en del sorters glas behövs även betydande mängder av natriumoxid, Na_2O och lite kalciumoxid, CaO för att få vissa kemiska egenskaper, (Gruvberg, 2010). Natriumoxid sänker smältpunkten hos glaset samt minskar dess viskositet, medan kalciumoxid kompenserar för den minskning i kemisk resistens som orsakas av natriumoxid.

I färdigt glas binder varje kiselatom till fyra syreatomer som i sin tur binder till två kiselatomer vardera, vilket genererar ett tredimensionellt nätverk bestående av kiseloxid, SiO_4 i form av tetraedrar som i sin tur kopplats ihop, (Gruvberg, 2010). I nätverket finns luckor där katjoner, som exempelvis Na^+ , kan fästa. De positiva katjonerna kompenserar för kiselens negativa laddning.

Hur sker jämförelsen av H^+ utanför och innanför glasmembranet

Inuti elektroden finns en konstant koncentration H^+ som utgörs av koncentrationen saltsyra samt silver/silverklorid-elektroden och har en bestämd potential som inte kan ändras. Den enda skillnad som finns är den mellan vätejonerna utanför och inuti elektroden. Glasmembranet möjliggör mätning av skillnaden i potential på grund av sin tunnhet och uppbyggnad.

Katjonerna med envärd laddning i kiselstrukturens hålrum har dock en förmåga att flytta sig och vandra runt samt byta plats med andra joner som har samma laddning i en jämviktsreaktion, (Skoog m.fl., 2004). Detta innebär att natriumjonerna som ligger ytterst i glasmembranet kan byta plats med vätejonerna i den lösning som omger membranet och det är denna förmåga som utnyttjas i glaselektroden. Joner med högre laddning kan inte flytta och ersättas med likvärdigt laddade joner eftersom deras höga laddning medför att de binds hårt till kiselstrukturen.

Innan man kan börja använda sin glaselektrod till att mäta pH i ett prov måste man dock blötlägga den så att Na^+ i glasmembranet lakas ur och ersätts med H^+ , (Rechnitz & Hameka, 1965). Om detta inte görs så kommer jämvikten bero av mängden Na^+ i provet, dvs glaselektroden är känslig för natriumjoner istället för vätejoner, (Baucke, 2009). När elektrodens glasmembrantopp sedan doppas ner i provet påverkas antalet vätejoner som fäster på membranet av koncentrationen H^+ i provet så

att jämvikt inträder. På insidan av membranet finns däremot alltid lika många vätejoner fästa vid glaset eftersom koncentrationen är konstant. Över membranet uppstår därav en laddningsskillnad mellan vätejonerna på utsidan och de på insidan. Denna skillnad i laddning ligger sedan till grunden för den mätbara potentialen genom sambandet, (Awode, 2010):

$$W = qE$$

där W är den potentiella energin i joule, q är laddningen och E är potentialen i volt.

En hög koncentration av vätejoner i provet gör att många av dem dras till glasmembranet vilket ger ett lågt pH-värde. Om $[H^+]$ där emot är låg fäster ett lägre antal H^+ och pH-värdet blir högt.

Glaselektrodens känslighet för vätejoner och joner av alkalimetaller påverkas av glasmembranets kemiska sammansättning. Glaset måste innehålla en oxid av natrium eller litium för att fungera som ett glasmembran och vara selektiv för H^+ , men även andra envärt positiva joner. Om glaset endast innehåller SiO och antingen Na_2O eller Li_2O börjar mätningen bli osäker runt pH 8-10 och uppåt på grund av alkalifelet. Anledningen till detta är att $[SiO_{3/2}]OH$ är en jonisk grupp där H^+ oftast är starkt kovalent bundet men gruppen är också en svag syra och kan därmed släppa H^+ , vilket sker vid mätning av lösningar med högt pH. Tillsätts en tredje metalloxid till glaset kan denna ha en polariserande effekt på O-H-bindningen och därmed göra den svagare eller starkare. Då metalloxiden är barium-, kalcium- eller cesiumoxid tillsätts blir O-H-bindningen starkare och mätningar vid högre pH kan utföras. Om istället magnesium-, beryllium- eller lantanoxid används blir O-H-bindningen svagare, mätningen blir osäker redan vid lägre pH. Oxider av aluminium, bor, gallium, järn(III), tenn och zirkonium har kraftfull polariserande effekt att de bildar egna grupper av silikatelement vilket resulterar i osäkra mätningar redan vid pH 1-3.

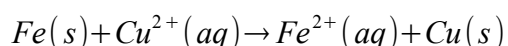
Dock beror även selektiviteten för joner av alkalimetaller på förhållandet mellan de olika oxiderna i glaset på ett sätt som är väldigt specifikt för det enskilda glasets sammansättning. Tidigare nämnda oxider som har en negativ effekt vid mätning av pH kan tillsammans med andra oxider och i vissa mängdförhållanden ha en positiv effekt på glasmembranets egenskaper. Exempelvis blir glasmembran som innehåller litumoxid och aluminiumoxid mindre känsligt för alkalifelet om andelen litumoxid ökar i förhållande till andelen aluminiumoxid. I glassammansättningar som är känsliga för H^+ och innehåller CaO eller BaO kan man tillsätta små mängder av Al_2O_3 eller ZrO_2 för att öka glasmembranets användningsområde, (Belyustin, 2011), då dess hållbarhet förbättras genom att den kemiska resistensen ökar och glaset blir starkare rent mekaniskt. Även bearbetningen

underlättas av tillsatsen vilket gör produktionen av membranet enklare, (Gruvberg, 2010).

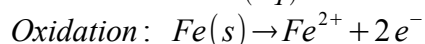
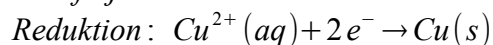
Nernst Ekvationen

Hur blir potentialen i volt till pH? Och hur blir funktionen logaritmisk?

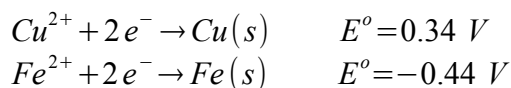
Det här är inte helt enkelt att förstå sig på så låt oss börja från början. För att ett ämne ska kunna reduceras krävs att ett annat ämne oxiderar och vice versa, (Skoog m.fl, 2004; Zumdahl & Zumdahl, 2010). Den sammanlagda reaktionen av reduktionen och oxidationen kallas redoxreaktion. Exempel på en redoxreaktion:



Där följande reduktion och oxidation sker



I alla reaktioner är energi inblandat. Alla oxidationer och reduktioner har en potential som avgör hur gärna de sker. Potentialen betecknas E och mäts i volt, V. Som standard använder man reduktionspotentialen då en oxidation kan ses som en omvänd reduktion. Beteckningen för standard reduktionspotentialen är E° och är ett uppmätt värde. För delreaktionerna i redoxreaktionen i exemplet ovan är reduktionspotentialerna följande:



Standard potentialen för hela redoxreaktionen är standardreduktionspotentialen för reduktionen minus standardreduktionspotentialen för oxidationen:

$$E_{redox}^{\circ} = E_{red}^{\circ} - E_{ox}^{\circ}$$

Vilket i exemplet blir:

$$E_{redox}^{\circ} = E_{red}^{\circ} - E_{ox}^{\circ} = 0.34 - (-0.44) = 0.78 \text{ V}$$

En spontan reaktion, dvs en reaktion som sker utan yttre påverkan, går alltid åt det håll som frigör energi och detta gäller likväl för redoxreaktioner som för andra reaktioner. Mellan potentialen för en

reaktion och den fria energin har vi följande samband:

$$\Delta G = -nFE$$

vid standardförhållanden blir detta

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

där ΔG är den fria energin med enheten joule, J, n är antal elektroner i mol per reaktionsformel och F är Faraday's konstant och lika med 96 485 C/(mol e⁻). Om ΔG är negativ frigör reaktionen energi och är då spontan. För exemplet blir den fria energin följande:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -2 \cdot 96\,485 \cdot 0.78 \approx -1.5 \cdot 10^5 \text{ J}$$

Mellan standarden för den fria energin och den faktiska fria energin för den enskilda reaktionen, som beror av reaktanternas och produkternas koncentrationer, finns följande samband som kallas Gibbs fria energi:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln(Q)$$

där

R är den ideala gaskonstanten = 8.314 J/(K mol)

T är temperaturen i kelvin, K

Q är reaktionskvoten för reaktionen

$$Q = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \text{ för reaktionen } aA + bB \rightarrow cC + dD$$

För exemplet blir detta:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Fe^{2+}]}\right) = -1.5 \cdot 10^5 + RT \ln\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

Låt oss nu säga att den redoxreaktionen i exemplet är den reaktion som sker i en elektrokemisk cell.

Den elektrokemiska cellen får då cellschemat:



När det gäller den elektrokemiska cellen är man oftast inte speciellt intresserad av den fria energin utan istället vill man veta vilken potential den specifika cellen har. Sedan tidigare vet vi att den fria energin beror av potentialen:

$$\Delta G = -nFE \quad \text{samt} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

och om vi tillämpar detta samband på Gibbs fria energi får vi:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln(Q)$$

Här kommer alltså logaritmen in i bilden, (hur den tillkommer i Gibbs fria energi är en annan historia som går via Boltzmanns ekvation, en sannolikhetsteori för energitillstånd). Detta uttryck förenklas sedan genom att dividera med $-nF$ så att E blir ensam i vänsterledet:

$$\frac{-nFE}{-nF} = \frac{-nFE^\circ}{-nF} + \frac{RT}{-nF} \ln(Q)$$

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \\ &= E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(10) \log(Q) \end{aligned}$$

Detta slutliga samband kallas Nernst ekvationen och visar hur den specifika potentialen för en cell beror av cellens standardpotential och koncentrationen av de komponenter som deltar i redoxreaktionen.

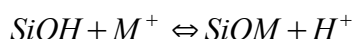
Modifierad för glaselektroden blir ekvationen, (Skoog m.fl, 2004; Vanýsek, 2004):

$$\begin{aligned} E_{\text{glaselektrod}} &= E' + \frac{RT}{nF} \ln(10) \log(a_{H^+}) \\ &= E' + 0.0592 \log(a_{H^+}) \\ &= E' - 0.0592 \text{ pH} \end{aligned}$$

där $n = 1$, det är en elektrod som flyttar sig vid reduktion av väte, a är aktiviteten för H^+ i provet och E' är en konstant för den specifika glaselektroden som beror av aktiviteten för H^+ i lösningen innanför glasmembranet, den inre silver/silverklorid-elektroden samt en liten asymmetrisk potential

som förändras över tiden.

Frågan hur glaselektrodens potential uppstår är av stor vikt och svår att svara på. Teorierna bakom potentialen har varit många och de flesta har varit felaktiga eller haft brister, (Belyustin, 2011). Den mest kända och kanske även mest använda är Nikolskii's jonbytesteori, *the ion exchanges theory*, (Baucke, 1994, 2009, 2011; Scholz, 2011), som förklarar vad som händer på glasmembranets yta med reaktionen:



där M är en alkalimetall, vanligtvis natrium. Denna ger en ekvation för skillnaden i potential som tar hänsyn till alkalifelet och kallas Nikolskii ekvationen:

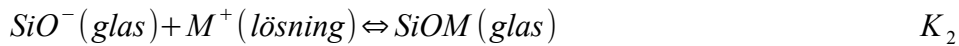
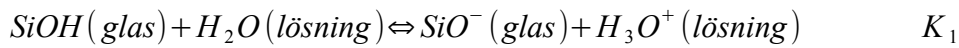
$$E_{\text{glaselektrod}} = E' - 0.0592 \log(a_{\text{H}} + k a_{\text{M}})$$

Problemet med Nikolskii's teori är att den egentligen inte påvisar någon potential eftersom elektrisk potential uppstår genom en laddningsskillnad vilket saknas. Reaktionen i jonbytesteorin antyder att de grupper som finns på glasytan antingen är SiOH eller SiOM. Alla platser på glasmembranet skulle enligt denna reaktion alltid fyllas av joner med laddning +1, men glaselektroden känner inte skillnad på vilka envärt positiva joner som fäst och där med inte heller antalet joner av respektive sort. Det skulle då inte uppstå någon märkbar skillnad på glasmembranets yta oberoende av vilket prov den kommer i kontakt med. Likaså skulle det inte vara någon skillnad på insidan och utsidan av membranet.

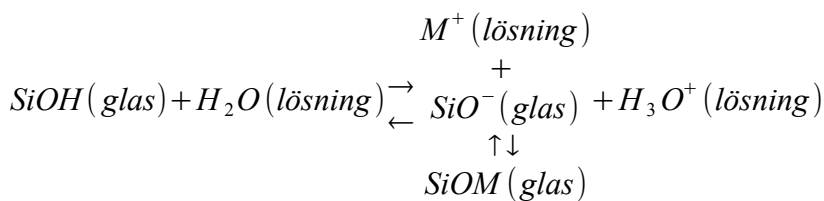
Förklaringen till hur en skillnad i laddning uppstår och skapar en potential fås däremot av F. G. K. Baucke's *dissociations mechanism*, (Baucke, 1994, 2009, 2011; Scholz, 2011) som även tar hänsyn till att SiOH kan agera som en Brønsted-syra. Enligt denna teori beror potentialen av en jämvikt mellan funktionella SiO⁻-grupper på glasmembranets yta och H⁺, (alt. M⁺), i omgivande lösning. Vid jämvikt är glasytan täckt av SiOH, (alt. SiOM), samt extremt små mängder SiO⁻. Den lilla mängden SiO⁻ är trots allt väldigt viktig eftersom den utgör en laddningsskillnad mellan glasytan och lösningen vilket resulterar i en skillnad i potential. SiO⁻ genererar nämligen en negativ laddning på glasmembranets yta som varierar beroende på koncentrationen H⁺, (alt. M⁺), i lösningen. *The dissociations mechanism* underlättar även förståelsen för hur man kan tillämpa Nernst ekvationen på glaselektroden trots att man här tittar på protoner, H⁺ och inte elektroner genom att sätta SiO⁻ i

centrum för hur potentialen uppstår. SiO^- är ju precis som elektronen envärt negativt laddad och därmed fås likheten.

Enligt Baucke's teori sker följande reaktioner i gränsoområdet mellan lösningen och glasytan:



Dessa sker parallellt:



men kan inte adderas på grund av att SiO^- då försvinner, (Baucke, 2009). Dock är jämviktskonstanterna, dvs K_1 och K_2 , för de båda reaktionerna av så olika storleksordningar att den ena vanligtvis dominerar. Detta innebär att man praktiskt sett inte behöver ta hänsyn till den minsta jämviktskonstanten. Däremot vid övergångsregionen mellan dessa reaktioner är potentialen beroende av båda jämviktskonstanterna i form av deras produkt, K_1K_2 . Förhållandet mellan skillnaden i potential och pH där första reaktionen dominerar fås även här genom Nernst:

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\frac{RT}{F} \ln(10) \log(K_1) + \frac{RT}{F} \ln(10) \log\left(\frac{a_{\text{SiO}^-(\text{glas})}}{a_{\text{SiOH}(\text{glas})}}\right) + \frac{RT}{F} \ln(10) \log(a_{\text{H}^+}) \\ &= -\frac{RT}{F} \ln(10) \log(K_1) + \frac{RT}{F} \log\left(\frac{a_{\text{SiO}^-(\text{glas})}}{a_{\text{SiOH}(\text{glas})}}\right) - \frac{RT}{F} \ln(10) \text{pH} \\ &= -0.0592 \log(K_1) + 0.0592 \log\left(\frac{a_{\text{SiO}^-(\text{glas})}}{a_{\text{SiOH}(\text{glas})}}\right) - 0.0592 \text{pH} \end{aligned}$$

Ekvationen tillämpas även då andra reaktionen är starkast, K_1 byts då mot K_2 och H^+ mot M^+ , samt är även liknande då båda reaktionerna är väsentliga, dvs när man måste ta hänsyn till alkalifelet, (Baucke, 1994):

$$\Delta E = -\frac{RT}{F} \ln(10) \log(K_1) + \frac{RT}{F} \ln(10) \log\left(\frac{a_{\text{SiO}^-(\text{glas})}}{a_{\text{SiOH}(\text{glas})} + a_{\text{SiOM}(\text{glas})}}\right) + \frac{RT}{F} \ln(10) \log(a_{\text{H}^+} + K_1 K_2 a_{\text{M}^+})$$

$$= -0.0592 \log(K_1) + 0.0592 \log\left(\frac{a_{\text{SiO}^-(\text{glas})}}{a_{\text{SiOH}(\text{glas})} + a_{\text{SiOM}(\text{glas})}}\right) - 0.0592 \log(a_{\text{H}^+} + K_1 K_2 a_{\text{M}^+})$$

Om det okända termen i denna ekvation ska vara pH respektive a_{H} måste alla andra termer vara kända för att den ska vara löslig och med denna grund kan vi anta att summan av de två första termerna är en konstant, k. Då ser ekvationerna istället ut:

$$E_{\text{glaselektrod}} = E' + \Delta E = k - 0.0592 \text{ pH}$$

$$E_{\text{glaselektrod}} = E' + \Delta E = k - 0.0592 \log(a_{\text{H}^+} + K_1 K_2 a_{\text{M}^+})$$

Vilket gör att den övre blir snarlikt med den första ekvationen för glaselektroden och den undre är näst intill identisk med Nikolskii's ekvation. k är standardpotentialen för glaselektrode och fås genom kalibrering. Detta förklarar varför man praktiskt har kunnat använda glaselektroden även innan Baucke's *dissociations mechanism* upptäcktes.

$\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0.0592$ används i regel som lutning för potentialen men det har visat sig att den i vissa fall kan vara mindre, (Cheng & Chang, 1985), då förändring i pH-värde även påverkar de andra komponenterna i jämviktsreaktionen och medför en förändring i aktivitet för SiO^- , (Baucke, 2009).

pH-metern

pH-metern är en speciell voltmeter som klarar av att göra mätningar även vid små utslag, dvs när resistensen är hög. För att kunna göra det är voltmeteren utrustad med en förstärkare, ursprungligen en *vacuum tube amplifier* som är en typ av rörförstärkare där rören är vakuumfyllda. Voltmetern och förstärkaren har sedan utvecklats allt eftersom tekniken gått framåt. Dagens pH-metrar är utrustade med en dator som omvandlar potentialen i volt till pH genom att köra tidigare ekvation.

Kalibrering

Värdet på E' alt. k, i tidigare ekvationer, är komplicerat att beräkna därför kalibrerar man istället glaselektroden regelbundet efter standardbuffertar med känd koncentration som ligger i det intervall som provmätningen ska utföras i, exempelvis pH 4 och 7 för vatten, (Vanýsek, 2004). Regelbundet innebär att kalibrering genomförs varje gång glaselektroden tas i bruk efter att den inte använts

under en längre tid eller efter att man gjort ett stort antal mätningar. Själva kalibreringen går till så att glaselektroden doppas i den första standardbufferten och pH-meters utslag justeras så att det motsvarar koncentrationen för bufferten. Samma proceduren upprepas sedan med den andra standardbufferten. Kalibrering kan även göras genom titrering av en stark syra med en stark bas med kända, ofta låga, koncentrationer, (Gameiro, Reis, Lima & de Castro, 2000). Glaselektroden ställs då in efter hur den teoretiska titrerkurvan ser ut.

Felkällor

Glasmembranet känner dock inte av vilka joner som fäster utan drar till sig alla envärt positiva joner i samma storleksordning som alkalijoner och vätejoner, (Skoog m.fl, 2004). Likaså uppstår skillnaden i elektrisk potential över membranet inte efter typ av jon utan beror av deras sammanlagda laddning. Detta gör att mätvärdena blir felaktiga om det finns relativt stora mängder av joner med laddningen +1 och med ungefär samma storlek som H^+ i provet, dvs joner av alkalimetaller, speciellt då koncentrationen av vätejoner är låg. Exempelvis kan vi anta att vårt glasmembran har möjlighet att ta upp maximalt 100 st H^+ . Om vi då har en hög koncentration Na^+ i provet och hög koncentration H^+ i provet kommer inte felet ha någon större betydelse, vårt pH blir korrekt ändå, eftersom de flesta av membranets platser ändå fylls av vätejoner. När $[H^+]$ sjunker, så att kanske bara 20 st vätejoner tar plats, kommer däremot natriumjonerna fästa på glasmembranets lediga platser och vi får ett betydligt större fel. Apparaturen känner ju inte av att i detta fall 60 st av platserna fylls av joner som inte är H^+ och visar därmed ett lågt pH värde trots att det egentligen inte stämmer. Alltså är det främst när pH-värdet i provet är högt, ungefär runt pH 9, som mätvärdet avviker från det sanna värdet. Denna typ av fel i mätningen kallas alkalifelet, eftersom det beror på joner av alkalimetaller. Vid höga halter natriumjoner i provlösningen kan felet åtgärdas genom att använda ett glasmembran som innehåller litiumoxid, Li_2O istället för natriumoxid, Na_2O , (Kaur, 2010) eftersom luckorna i kiselstrukturen blir mindre då Li^+ storleksmässigt är mindre än Na^+ , (Vanýsek, 2004). En natriumjon är då för stor för att passa i glasmembranets lediga plats och det samma gäller även för alla andra joner av alkalimetaller som är större än litium. Detta påverkar inte vätejonen då den är mindre än litiumjonen.

Fel kan också uppstå om provet är så surt att antalet platser för vätejoner på glasmembranet inte räcker för att motsvara koncentrationen av H^+ . Maximalt antal vätejoner har då alltså fäst på membranet men om det fanns mer plats skulle fler fästa. pH-värdet i den här situationen blir där av för högt.

pH har även förmågan att ändra sig efter temperaturen vilket kan ge fel i mätningen. Detta åtgärdas dock enkelt genom att man har en bestämd temperatur på kalibreringsbuffertarna samt provet, (Vanýsek, 2004), eller har en inbyggd termometer kopplad till pH-metern som automatiskt justerar mätvärdet efter provets temperatur, (Zhang & Huangxian Wang, 2007). Det senare är vanligt för moderna pH-metrar.

Glaselektroden idag

Genom åren har glaselektroden utvecklats. Man har upptäckt nya varianter av glasmembran som ger bättre noggrannhet och har högre kvalitet. En modern glaselektrod behöver inte förvaras på ett sådant sätt att den håller sig fuktig utan numera rekommenderas det att man låter den torka då den under en längre tid inte ska användas, (dock måste den blötläggas innan den åter används). Däremot behöver den rengöras med jämna mellanrum då membranet kan spricka om det bildas en beläggning på glasmembranet som sedan torkar, (Vanýsek, 2004). pH-metern har blivit mer avancerad i takt med att teknik- och dator-utvecklingen gått framåt. Priset på en glaselektrod har dessutom sjunkit avsevärt eftersom den med dagens teknik är enklare att konstruera. Man har även kommit fram till metoder för att återuppliva en glaselektrod som inte längre fungerar och på en del typer kan man byta ut glasmembrantoppen.

Diskussion

En väl kalibrerad glaselektrod är ett effektivt analysinstrument om provet inte är väldigt alkaliskt. Idag finns det dock ett flertal glasmembran med olika varianter av kiselsammansättningar för att glaselektroden ska kunna täcka näst intill hela pH-skalan.

Det är intressant att man använder kalomelektroden som extern referenselektrod då den innehåller kvicksilver som inte är speciellt hälsosamt med tanke på dess flyktighet och giftighet både som jon och gas. Personligen tror jag att man egentligen inte använder en extern referenselektrod i dagsläget då man med en inbyggd referenselektrod får en betydligt mer lätthanterad apparatur och denna elektrod är ju oftast en silver/silverklorid-elektrod som är avsevärt mindre farlig.

Än idag är det omdiskuterat hur glasmembranet egentligen fungerar, (Kaden, 2009). Trots att Baucke påvisat *the dissociation mechanism* med hjälp av modern teknik, (Baucke, 2009), verkar Nikolskii's *ion exchange theory* vara den mest använda. Troligen för att den vid första anblick är betydligt enklare att förstå sig på och sätta sig in i samt att båda slutligen resulterar i likartade

ekvationer där skillnaden ligger i konstantens definition. Rent praktiskt saknar denna skillnad betydelse, dvs för att kunna använda glaselektroden och göra analyser med korrekta resultat spelar det ingen roll om man använder Nikolskii's eller Baucke's teori eftersom båda teoriernas respektive funktion grundar sig på Nernst ekvationen och konstanten i respektive funktion ändå får sitt värde genom kalibrering. Däremot gör det en väldig skillnad i förståelsen för hur glaselektroden fungerar och hur potentialen uppkommer. När man kommer ett steg längre i funderingarna runt glaselektroden uppkommer frågan "Var har vi laddningsskillnaden?" vilken inte Nikolskii's teori inte kan besvara. Detta gör att *dissociation mechanism* skapar en mer komplett förståelse för glaselektrodens funktion.

Referenslista

Agarwala, S.K. & Lal, K. (2008) *Advanced inorganic analysis*. Meerut, IND: Pragati Prakashan. s.276-278

Awode, M.R. (2010) *Introduction to electrochemistry*. Mumbai, IND: Himalaya Publishing House. s.4

Baucke, F.G.K. (1994) The modern understanding of the glass electrode response. Springer-Verlag, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 349, 582-596.

Baucke, F.G.K. (2009) The glass electrode 100th anniversary, 25 years of understanding how it functions. Warszawa, Polen: *Chemia Analityczna*, 54, 1109-1120.

Baucke, F.G.K. (2011) Fundamental and applied electrochemistry at an industrial glass laboratory – an overview. Springer-Verlag, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15, 23-46.

Belyustin, A.A. (2011) The centenary of glass electrode: from Max Cremer to F.G.K. Baucke. Springer-Verlag, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15, 47-65.

Cheng, K.L. & Chang, H. (1985) The deviation potential of pH glass electrode. Wien, Österrike: *Mikrochimica Acta*, 85, 96.

Gameiro, P., Reis, S., Lima, J.L.F.C. & de Castro, B. (2000) Calibration of pH glass electrodes by direct strong acid/strong base titrations under dilute conditions. *Analytica Chimica Acta*, 405, 167-172.

Gruvberg, C (2010) *Produktion för ett hållbart samhälle*. Opublicerat manuskript. Högskolan Halmstad. s.3-17

Kaden, H. (2009) The history of the glass electrode. Warszawa, Polen: *Chemia Analityczna*, 54, 1089-1108.

- Kaur, H. (2010) *Instrumental methods of chemical analysis*. Meerut, IND: Pragati Prakashan. s.948-951
- Rechnitz, G.A. & Hamelka, H.F. (1965) A theory of glass electrode response. Springer-Verlag, *Freseinius' Journal of Analytical Chemistry*, 214, 252-257.
- Scholz, F. (2009) From the Leiden jar to the discovery of the glass electrode by Max Cremer. Springer-Verlag, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15, 67-68.
- Scholz, F. (2011) Nikolsky's ion exchange theory versus Baucke's dissociation mechanism of the glass electrode. Springer-Verlag, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15, 67-68.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2004) *Fundamentals of analytical chemistry* (Eighth Edition). Belmont, USA: Brooks/Cole, Cengage Learning. s.596-603
- Vanýsek, P. (2004) The chalkboard: The glass pH electrode. *The Electrochemical Society Interface*, 19- 20.
- Zhang, X.J. & Huangxian Wang, J. (2007) *Electrochemical sensors, biosensors and their biomedical applications*. Burlington, MA, USA: Academic Press. s.270-272
- Zumdahl, S.S. & Zumdahl, S.A. (2010) *Chemistry* (Eighth Edition). Belmont, USA: Brooks/Cole, Cengage Learning. s.838-841